

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 30 SEP 2005

WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE
PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P802909/WO/1	WEITERES VORGEHEN		siehe Formblatt PCT/IPEA/416
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/004827	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 06.05.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25.06.2003	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F4/00, C08F4/80, C08F4/42, C08F4/74, C08F220/00			
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.			

1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen
a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 6 Blätter; dabei handelt es sich um
<input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).
<input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der Internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.
b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
<input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
<input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität
<input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
<input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
<input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
<input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
<input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
<input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19.04.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 29.09.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 eprmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Gold, J Tel. +49 89 2399-8413

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004827

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt*):

Beschreibung, Seiten

1, 2, 6, 7, 9-17	In der ursprünglich eingereichten Fassung
4, 5	eingegangen am 21.06.2004 mit Schreiben vom 14.06.2004
3, 8	eingegangen am 19.04.2005 mit Schreiben vom 11.04.2005

Ansprüche, Nr.

1, 3-7, 9, 11-14, 17-22	In der ursprünglich eingereichten Fassung
2, 8, 10, 15, 16	eingegangen am 19.04.2005 mit Schreiben vom 11.04.2005

- einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
- 3. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - Beschreibung: Seite
 - Ansprüche: Nr.
 - Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
- 4. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - Beschreibung: Seite
 - Ansprüche: Nr.
 - Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004827

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-22
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-22
Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-22
Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1 Im vorliegenden Bericht wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1 : EP 0 928 296 B (AKZO NOBEL NV) 05. Dezember 2001 (2001-12-05)

D2 : US 4 511 596 A (BERNER GODWIN) 16. April 1985 (1985-04-16)

2 Neuheit

2.1 Neuheit der unabhängigen Ansprüche 1, 2, 14, 15 und 16

Der Gegenstand der Erfindung, offenbart in Ansprüchen 1, 2, 14, 15 und 16, ist neu gegenüber dem zitierten Stand der Technik D1 und D2 im Sinne von Artikel 33(2) PCT.

Das unterscheidende technische Merkmal ist die radikalische Polymerisation bei gleichzeitiger Anwesenheit a) eines N,N-Diacylhydroxylamins oder dessen Derivaten als Initiator und b) tertiären Aminen oder Metallionen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten können, als Coinitiatoren.

2.2 Neuheit der abhängigen Ansprüche 3-13 und 17-22

Nachdem der Gegenstand aller unabhängigen Ansprüche neu ist, ist automatisch auch der Gegenstand aller abhängigen Ansprüche neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT.

3 Erfinderische Tätigkeit

3.1 Ansprüche 1-22

Der nächste Stand der Technik ist D1. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, lagerfähige Initiator-Systeme mit geringer Aktivierungstemperatur für thermisch initiierte radikalische Polymerisationsreaktionen ethylenisch ungesättigter Monomeren und/oder Oligomeren bereitzustellen, die auch bei der Anwesenheit von Sauerstoff funktionsfähig sind.

Die Anmelderin löst das Problem mit Hilfe des unterscheidenden Merkmals. Eine derartige Problemlösung wird weder in D1 als solches, noch in einer Kombination aus D1 und D2 nahegelegt.

Deshalb beruhen die beanspruchten Initiatorsysteme (sowohl auf Basis von N,N-diacyl-Hydroxylaminen als auch auf Basis deren Derivaten), deren Verwendung zur Vernetzung und Aushärtung polymerisierbarer Zubereitungen wie z. B. Lacken, Klebern, Harzen Form- und Füllmassen und Polymerisationsverfahren in Anwesenheit dieser Initiatorsysteme auf einer erfinderischen Tätigkeit gemäß Artikel 33(3) PCT.

- 4 Gewerbliche Anwendbarkeit
Die gewerbliche Anwendbarkeit der Erfindung gemäß Artikel 33(4) PCT ist auf dem Gebiet der thermisch initiierten Radikalpolymerisation gegeben.
- 5 Die Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT.

Zu Punkt VII.

- 6 Die Korrekturen offensichtlicher Fehler in der Strukturformel (4) auf Seite 4 und in Strukturformel (5) auf Seite 5 der ursprünglich eingereichten Beschreibung mit Schreiben der Anmelderin vom 14.06.2004 erfolgten in Einklang mit Regel 91.1(a) und (b) PCT.

Zu Punkt VIII.

- 7 Anpassung der Beschreibung an geänderten Anspruchssatz
Regel 5.1 (a) (iii) PCT verlangt, daß in der Beschreibung die Erfindung so dargestellt wird, wie sie in den Ansprüchen offenbart ist. Da dies bei der vorliegenden Beschreibung nicht der Fall ist, ist Regel 5 PCT nicht erfüllt.
Denn die Anwesenheit eines Coinitiators ist ein notwendiges technisches Merkmal aller unabhängigen Ansprüche. Aus diesem Grund müssen alle Textpassagen, die Coinitiatoren als optionale Bestandteile beschreiben dementsprechend umformuliert werden, wie z. B. auf Seite 7/Zeilen 6-19, S 8/Z 14-15 ("im allgemeinen mehrere Oxidationsstufen"), S 11/Z 10-11 ("gegebenenfalls"), S 11/Z 29-30 ("kann...durch einen Coinitiator unterstützt werden") und S 12/Z 1-2.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004827

Auf Seite 13/Zeile 7-32 sollte deutlich zum Ausdruck kommen, daß nur Coinitiator-haltige Systeme und Verfahren erfindungsgemäss sind.

Neue Patentansprüche

2. Initiator-System zum Start einer radikalischen Polymerisation einer Zubereitung mit Monomeren und/oder Oligomeren die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass es offenkettige und/oder zyklische O-alkylierte oder O-acylierte N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Derivate der allgemeinen Formel R-CO-N(O-X)-CO-R', und Coinitiatoren umfasst, die Metallionen mit mehreren Oxidationsstufen im Bereich von 1 bis 8 aufweisen, wobei X für -H, -R'' oder -CO-R''' steht und R, R', R'' und R''' gleiche oder unterschiedliche organische Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, linearen, verzweigten und/oder zyklischen, subsituierten und/oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffe und/oder der aromatischen Kohlenwasserstoffe bedeuten und R und R' miteinander zu einem Ring verbunden sein können.

8. Initiator-System nach einem der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R und R' zu einer Kette geschlossen sind, deren Länge bei 2 bis 10 Atomen liegt.

10. Initiator-System nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R und R' ein geschlossenes Ringsystem mit 5 bis 12 Ringatomen bilden, an das die N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Gruppierung, oder deren Derivate über deren Acylgruppen angebunden sind.

15. Verwendung von Initiator-Systemen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Vernetzen oder Aushärten von Lacken, Beschichtungslösungen, Beschichtungsstoffen, Formmassen, Klebern, Harzen, dentalen Massen oder Füllmassen, die polymerisierbare (Meth)Acrylat-Gruppen enthalten.

16. Verfahren zum Starten einer radikalischen Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen unter Sauerstoffeinwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation im wesentlichen gestartet wird durch die thermisch initiierte Bildung von Oxyl-Radikalen aus offenkettigen und/oder zyklischen N,N-Diacyl-Hydroxylaminen oder deren O-Alkyl-, oder O-Acylderivaten mit den allgemeinen Formeln
 $R-CO-N(OH)-CO-R'$, $R-CO-N(O-R'')-CO-R'$
oder $R-CO-N(O-CO-R''')-CO-R'$, mithilfe von Coinitiatoren, die Metallionen mit mehreren Oxidationsstufen im Bereich von 1 bis 8 aufweisen, wobei R, R', R'' und R''' gleiche oder unterschiedliche organische Substituenten aus der Gruppe der aliphatischen, aromatischen, linearen, verzweigten und/oder zyklischen, subsituierten und/oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffe bedeuten und R und R' miteinander unter Ringbildung verbunden sein können.

Neue Seite 3:

zum Teil erheblichen technischen und werkstofflichen Nachteilen verbunden. So führt beispielsweise die Erhöhung der Initiatoraktivität auch bei Raumtemperatur schon zu einer vorzeitigen schleichenden Polymerisation.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein gut lagerfähiges Initiator-System für die thermisch initiierte Polymerisation von Zubereitungen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen an Luft oder unter Schutzgas bereitzustellen, das bei geringen Temperaturen startet, sowie ein geeignetes Verfahren zur thermisch initiierten Aushärtung von Zubereitungen mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen aufzuzeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch den kennzeichnenden Teil der Ansprüche 1, 2 und 16. Bevorzugte Ausgestaltungen und Verwendungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen ein Initiatorsystem zu verwenden, das als Starter eine radikalbildende Gruppierung aus aktiviertem Hydroxylamin-, O-Alkylhydroxylamin-, oder O-Acylhydroxylamin-Derivat aufweist. Dabei wird die Aktivierung dieser Gruppierung erfindungsgemäß durch zwei am N gebundene Acylgruppen bewirkt. Die zentrale strukturelle Einheit des Starters wird durch die folgenden allgemeinen Formeln zusammenfassend angegeben:

N,N-Diacyl-Hydroxylamin: $R-CO-N(OH)-CO-R'$ (1)

O-alkyliertes N,N-Diacyl-Hydroxylamin:

$R-CO-N(O-R'')-CO-R'$ (2)

O-acyliertes N,N-Diacyl-Hydroxylamin: $R-CO-N(O-CO-R''')-CO-R'$ (3)

Neue Seite 8:

Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme sind gegenüber den bekannten Systemen auch für die thermisch initiierte Polymerisation an Luft geeignet. Dies ist ein wesentlicher Verfahrensvorteil, der sich insbesondere für flächig ausgebrachte polymerisierbare Zubereitungen, wie Lacke, Oberflächen von Füllmassen oder Beschichtungen, die große Grenzflächen zur Umgebungsluft aufweisen, bemerkbar macht. Dies ist ebenso für Spritznebel von Lacken, die sich in schwer zugänglichen Bereichen ablagern, von Bedeutung. Unvollständige Aushärtung oder klebrige Lackoberflächen können mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem weitgehend vermieden werden.

Die als aktive Metallionen des Coinitiators geeigneten Metallionen weisen im allgemeinen mehrere Oxidationsstufen auf, die hinsichtlich ihres elektrochemischen Potentials nahe zusammenliegen. Die Oxidationsstufen sollen durch Reaktion mit Starter beziehungsweise Sauerstoff leicht ineinander überführbar sein. Die entsprechenden Metalle sind typischerweise unter den Übergangsmetallen zu finden. Bevorzugt sind Metalle die mindestens zwei Oxidationsstufen im Bereich von I bis VIII aufweisen, beispielsweise die Übergangsmetalle Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt und/oder Cu. Besonders bevorzugt sind Cobaltionen mit den Oxidationsstufen II oder III, gegebenenfalls mit weiteren Metallionen.

Als weitere Metallionen des Coinitiators können Ionen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, beispielsweise von Li, K, Ca, Sr, Ba, sowie von Bi, Pb, Zn, Cu, Zr und/oder Ce enthalten sein, die die Wirkung des Coinitiators verbessern.

Üblicherweise liegen die Metallionen komplex gebunden vor. In organischem Medium können die Metallionen beispielsweise als Carbonsäuresalze von Fettsäuren oder als Acetylacetonate

DAIMLERCHRYSLER

DaimlerChrysler AG · Postfach 2360 · 89013 Ulm

Europäisches Patentamt
80298 MünchenEPO - Munich
59

21. Juni 2004

GU

Ihre Zeichen, Ihre Nachricht vom
Your referenceUnser Zeichen, unsere Nachricht vom
Our reference

IPM/M, ZC - P802909/WO/1

Telefon/Phone	Telefax/Fax	Hauspost-Code Internal Code
+49 (0)731 / 505- 2626	+49 (0)731 / 505- 2600	U800 Ulm
Name	Datum/Date	
Herr Dr. Zimmermann-Chopin / ZC	14.06.2004	

Internationale Patentanmeldung PCT/EP2004/004827
Titel: "Verfahren zum Starten von radikalischen Polymerisationen"
Unsere Akte: P802909/WO/1

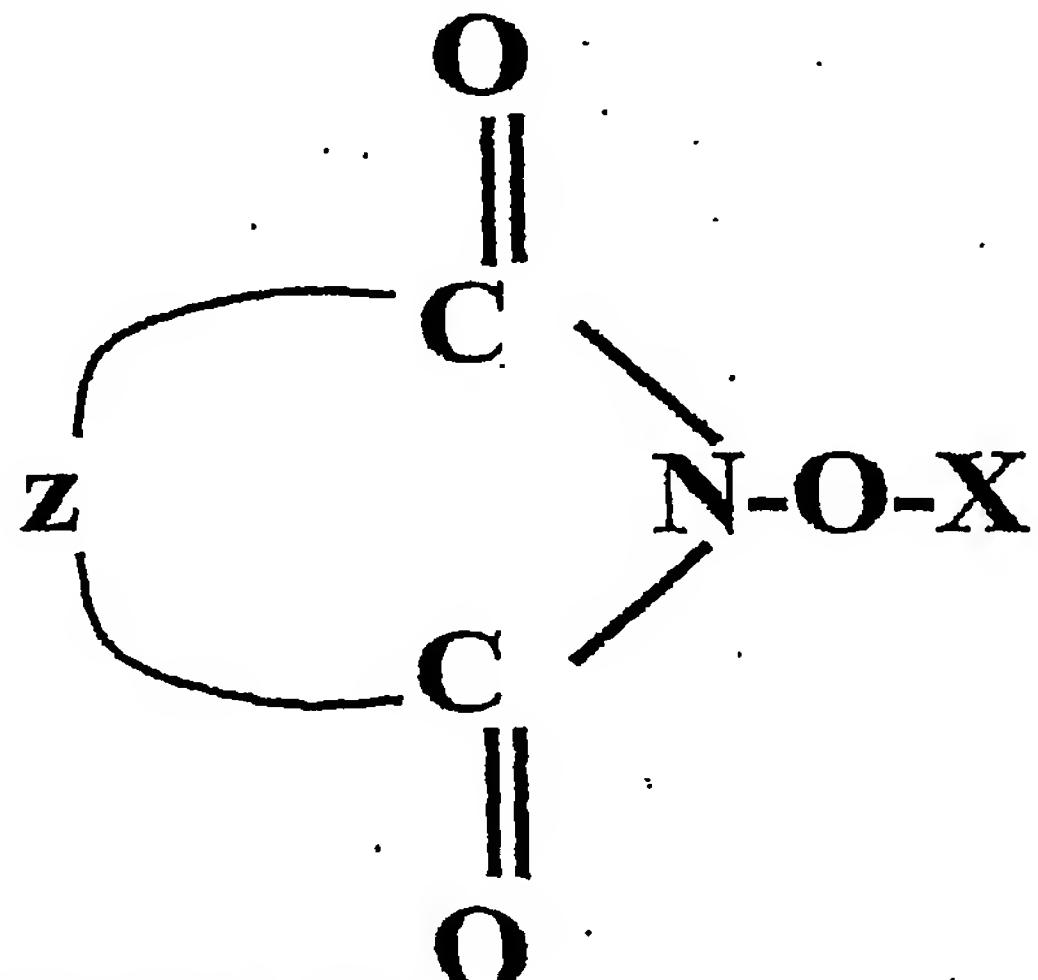
Berichtigung offensichtlicher Unrichtigkeiten

Es wird beantragt im Sinne von R91.1(b) PCT die folgende Berichtigung der Strukturformeln 4 und 5 in der Beschreibung auf den Seiten 4 und 5 vorzunehmen.

Die eingereichten Formeln 4 und 5 weisen am Sauerstoffatom ($>\text{N}-\text{O}-$) eine freie Valenz auf.
 Die Formeln werden durch die jeweils folgenden Textpassagen erläutert.
Richtig ist, dass statt der freien Valenz eine Gruppierung X aufgeführt werden muss.

Die berichtigten Formeln müssen lauten:

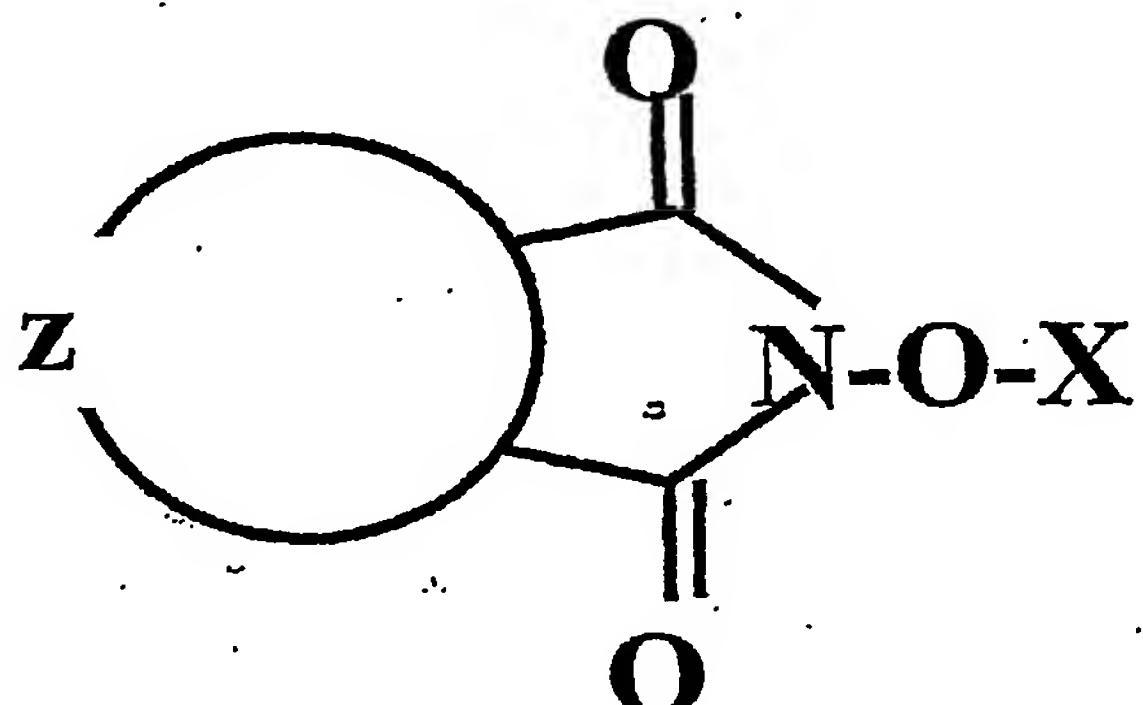
Formel (4):



DaimlerChrysler, Stuttgart (D) und / and Auburn Hills (USA)
 Sitz und Registergericht/Domicile and Court of Registry: Stuttgart, HRB-Nr. / Commercial Register No.: 19 360
 Vorsitzender des Aufsichtsrates / Chairman of the Supervisory Board: Hilmar Kopper
 Vorstand / Board of Management: Jürgen E. Schrempp, Vorsitzender / Chairman;
 Wolfgang Bernhard, Eckhard Cordes, Günther Fleig, Manfred Gentz,
 Rüdiger Grube, Jürgen Hubbert, Thomas W. Sidlik, Dieter Zetsche
 Stellvertretende Vorstandsmitglieder / Deputy Members of the Board: Bodo Uebber, Thomas Weber

DaimlerChrysler AG
 Intellectual Property Management
 Wilhelm-Runge-Straße 11
 89081 Ulm
 Telefon / Phone +49-(0)731-505-2604
 Telefax / Fax +49-(0)731-505-2600
 www.daimlerchrysler.com

Formel 5:

**Zur Offenbarung der Berichtigungen:**

Die berichtigte Formel (4) ergibt sich eindeutig aus den offenbarten Formeln (1), (2) und (3) (Beschreibung, Seite 3) und der Spezifizierung von X in der Beschreibung, Seite 5, Zeilen 4-6. Die Position von X ergibt sich eindeutig aus den in Bezug genommenen Formeln (1), (2) und (3), in denen Substituenten angegeben sind, für die X als Zusammenfassung fungiert.

Die berichtigte Formel (5) ergibt sich eindeutig aus den offenbarten Formeln (1), (2) und (3) (Beschreibung, Seite 3) und der Spezifizierung von X in der Beschreibung, Seite 5, Zeilen 20-25. Die Position von X ergibt sich eindeutig aus den in Bezug genommenen Formeln (1), (2) und (3), in denen Substituenten angegeben sind, für die X als Zusammenfassung fungiert.

DaimlerChrysler AG
AV 39999
Bogert

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
 - GRAY SCALE DOCUMENTS**
 - LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.